

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



AC

(51) 国際特許分類6 C01B 39/02	A1	(11) 国際公開番号 WO00/23378  (43) 国際公開日 2000年4月27日(27.04.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05575  (22) 国際出願日 1999年10月8日(08.10.99)  (30) 優先権データ 特願平10/316898 1998年10月20日(20.10.98) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.)[JP/JP] 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi, (JP)  (72) 発明者 ; よび (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 富田俊弘(TOMITA, Toshihiro)[JP/JP] 〒457-0006 愛知県名古屋市南区鳥栖2丁目9-17 メゾントリス503 Aichi, (JP) 中山邦雄(NAKAYAMA, Kunio)[JP/JP] 〒444-0841 愛知県岡崎市戸崎町藤狭1-51 Aichi, (JP)  (74) 代理人 渡邊一平(WATANABE, Kazuhira) 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ヨーラシア特許(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)  添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: ZEOLITE COMPOSITE FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 ゼオライト複合膜及びその製造方法



(57) Abstract

A porous substrate which is made of a zeolite having the same composition as or a similar composition to that of a zeolite film to be formed thereon and contains a casting agent is coated with a zeolite containing the same casting agent. The coated substrate is calcined to remove the casting agent simultaneously from the zeolite coating and the porous substrate. Thus, a zeolite composite film is obtained which consists of the porous substrate and a zeolite film formed thereon. Since the zeolite film has been regulated so as to show almost the same thermal expansion behavior as the porous substrate, it does not develop cracks.

BEST AVAILABLE COPY

(57)要約

成膜するゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成のゼオライトで、かつそのゼオライト膜と同じ鋳型剤を含有する多孔質基体を用い、この多孔質基体上に前記したゼオライト膜を被覆した後仮焼して、ゼオライト膜と多孔質基体から同時に鋳型剤を除去することにより、多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されたゼオライト複合膜を得る。ゼオライト膜と多孔質基体の熱膨張挙動をほぼ同一としたので、ゼオライト膜にクラックが生じないゼオライト複合膜を得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

A E アラブ首長国連邦	D M ドミニカ	K Z カザフスタン	R U ロシア
A L アルバニア	E E エストニア	L C セントルシア	S D スーダン
A M アルメニア	E S スペイン	L I リヒテンシュタイン	S E スウェーデン
A T オーストリア	F I フィンランド	L K スリ・ランカ	S G シンガポール
A U オーストラリア	F R フランス	L R リベリア	S I スロヴェニア
A Z アゼルバイジャン	G A ガボン	L S レント	S K スロヴァキア
B A ボズニア・ヘルツェゴビナ	G B 英国	L T リトアニア	S L シエラ・レオネ
B B バルバドス	G D グレナダ	L U ルクセンブルグ	S N セネガル
B E ベルギー	G E グルジア	L V ラトヴィア	S Z スウェーデン
B F ブルガリア・ファソ	G H ガーナ	M A モロッコ	T D チャード
B G ブルガリア	G M ガンビア	M C モナコ	T G トーゴー
B J ベナン	G N ギニア	M D モルドヴァ	T J タジキスタン
B R ブラジル	G W ギニア・ビサオ	M G マダガスカル	T Z タンザニア
B Y ベラルーシ	G R ギリシャ	M K マケドニア旧ユーゴスラヴィア	T M トルクメニスタン
C A カナダ	H R クロアチア	共和国	T R トルコ
C F 中央アフリカ	H U ハンガリー	M L マリ	T T トリニダッド・トバゴ
C G コンゴー	I D インドネシア	M N モンゴル	U A ウクライナ
C H スイス	I E アイルランド	M R モーリタニア	U G ウガンダ
C I コートジボアール	I L イスラエル	M W マラウイ	U S 米国
C M カメルーン	I N インド	M X メキシコ	U Z ウズベキスタン
C N 中国	I S アイスランド	N E ニジエール	V N ヴィエトナム
C R コスタリカ	I T イタリア	N L オランダ	Y U ユーゴースラビア
C U キューバ	J P 日本	N O ノルウェー	Z A 南アフリカ共和国
C Y キプロス	K E ケニア	N Z ニュー・ジーランド	Z W ジンバブエ
C Z チェコ	K G キルギスタン	P L ポーランド	
D E ドイツ	K P 北朝鮮	P T ポルトガル	
D K デンマーク	K R 韓国	R O ルーマニア	

## 明 級 書

## ゼオライト複合膜及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、ゼオライト複合膜及びゼオライト複合膜の製造方法に係り、さらに詳しくは、クラックのないゼオライト膜が基体に成膜されたゼオライト複合膜とその製造方法に関するものである。

## 背景技術

従来から、基体、基材表面にゼオライト膜を成膜してなるゼオライト複合膜が知られており、その製造方法についても、種々の方法が提案されている。

特開昭59-213615号公報においては、ゼオライト膜の基体として、ガラス、ムライト、及びコーディエライト系セラミックス、アルミナ、シリカ等並びに無機質を金属その他の基材に被覆したもの等を使用したことが記載されている。

特開昭60-28826号公報には、かご型ゼオライトの薄膜を金属、無機物又は高分子物質の多孔質支持体の一表面に合体してなる複合膜が記載されている。そして、支持体としては、特にゲル物質と親和性の高いものを用いて良好な結果が得られており、例えばコーニンググラスワークス社製のNo. 7930又は一般にバイコールガラスと称されるものが支持体として特に好ましいことが記載されている。

特開平1-148771号公報は、モノリシックセラミック支持体の表面にゼオライトを結晶化する方法に関するもので、45-4wt%シリカ、8-45wt%アルミナ、及び7-20wt%マグネシアからなる酸化物組成を有するモノリシック支持体が記載され、具体的には、きん青石、ガラス、またはガラスセラミックの焼結モノリシック支持体が記載されている。

特開平6-32610号公報は、A型またはフォージャサイト型ゼオライト膜の製造方法に関するもので、酸化けい素を主成分とする物質からなる基板を開示

している。この方法は、基板への密着性が悪い問題を改善することを目的とし、基板自体がゼオライト膜の原料であり、かつ基板表面がゼオライト膜化されるため、合成と添着を同時に進行させることができ、工程が簡潔化される。具体的にはほうけい酸ガラス、石英ガラス、シリカアルミナ、ムライト等からなる基板が挙げられている。

特開平9-173799号公報は、担持ゼオライト膜の生成方法及び得られた膜に関するもので、担体として、アルミナ、ジルコニアまたは酸化チタンをベースとするセラミック物質、金属、炭素、シリカ、ゼオライト、粘土及びポリマーからなる群から選ばれる無機、有機または混合物質からなるものを開示している。

このように、従来から、基体表面にゼオライト膜を成膜してなるゼオライト複合膜が知られているが、これらの複合膜においては、次のような問題があることが判明した。

すなわち、図3に示すように、ゼオライトの熱膨張係数は200°Cぐらいまでは非常に小さい値であるが、その後高温になると負の係数を示す、非常に複雑な挙動をする。このため、ゼオライト膜を200°Cを超える温度で使用する場合には、基体、例えばアルミナ質基体との熱膨張差が極端に大きくなり、ゼオライト膜に熱応力によりクラックを生ぜしめることになる。

また、ゼオライト膜の種類によっては、合成時に鋳型剤あるいは結晶化促進剤を添加する必要があるものがある。鋳型剤入りのゼオライト膜は500°C程度で仮焼して鋳型剤を除去するが、図4のMFI型ゼオライトの熱膨張曲線に示すように、鋳型剤入りのゼオライト膜の熱膨張挙動は鋳型剤なしのゼオライト膜の熱膨張挙動（図3の熱膨張曲線及び図4の仮焼後の熱膨張曲線）とは非常に異なることから、例えばアルミナ質基体などの基体との熱膨張差が極端に大きくなり、仮焼時において熱応力によりゼオライト膜にクラックが生じることになる。

従って、本発明は、このような従来技術の課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、基体表面にゼオライト膜を成膜するにあたり、ゼオライト膜と同一もしくは類似組成の基体を用いることにより、両者の熱膨張挙動をほぼ同一とすることにより、ゼオライト膜にクラックが生じないゼオライト複合膜及びその製造方法を提供することにある。

### 発明の開示

本発明によれば、ゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜が提供される。

また本発明によれば、鋳型剤を含有するゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するゼオライトから構成され、かつ該ゼオライト膜と同じ鋳型剤を含有する多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜中間体が提供される。

さらに本発明によれば、成膜するゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成のゼオライトで、かつ該ゼオライト膜と同じ鋳型剤を含有する多孔質基体を用い、該多孔質基体上に該ゼオライト膜を被覆した後仮焼して、該ゼオライト膜と該多孔質基体から同時に鋳型剤を除去することにより、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されたゼオライト複合膜を得ることを特徴とするゼオライト複合膜の製造方法が提供される。

### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1で得られたゼオライト複合膜の断面における粒子構造を示すSEM写真である。

図2は、MF I型ゼオライト膜であることを示すX線回折結果を示すグラフである。

図3は、MF I型ゼオライトの熱膨張曲線を示すグラフである。

図4は、MF I型ゼオライト及びアルミナの熱膨張曲線を示すグラフである。

図5は、浸透気化法によるクラック測定方法を示す概要図である。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明は、基体上にゼオライト膜を成膜したゼオライト複合膜において、ゼオライトの熱膨張挙動、特に鋳型剤入りのゼオライト膜の熱膨張挙動が、図3～4

- 4 -

に示すように、鋳型剤なしのゼオライト膜に比して非常に異なることを見出したことを基礎として完成したものである。

すなわち、ゼオライト膜の熱膨張係数に近似する熱膨張係数を有する基体を用いてゼオライト複合膜を製造するだけでは、鋳型剤を除去するために500℃程度で仮焼する際の熱膨張差を解消することはできず、ゼオライト膜にクラックが生じるため、本発明においては、鋳型剤を含有するゼオライト膜と、このゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するゼオライトから構成され、かつこのゼオライト膜と同じ鋳型剤を含有する多孔質基体とを用いたものである。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明のゼオライト複合膜は、ゼオライト膜と、このゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するゼオライトから構成される多孔質基体とからなるものである。

ここで、ゼオライトとして、従来から、熱膨張が非直線的な異常な挙動を示すものとして、MFI、DOH、DDR、MTN、AFIなどが知られている（Park S.H. et al. Stud. Surf. Sci. Catal. 1997, 105, 1989-1994を参照）。

また、鋳型剤を必要とするゼオライト膜にはMFI型へのTPA（テトラプロピルアンモニウム）の水酸化物や臭化物、BEA型へのTEA（テトラエチルアンモニウム）の水酸化物や臭化物などがあり、鋳型剤入りのゼオライト膜と鋳型剤なしのゼオライト膜とでは、その熱膨張挙動は、図3～4のように大きな相違がある。

したがって、本発明においては、鋳型剤入りのゼオライト膜を被覆する場合には、用いる多孔質基体は同じ鋳型剤入りで、同一又は類似組成のゼオライトから構成されたものを使用し、一方、鋳型剤なしのゼオライト膜を被覆する場合には、用いる多孔質基体は同じく鋳型剤なしで、同一又は類似組成のゼオライトから構成されたものを使用する。

多孔質基体に被覆するゼオライト膜の製造方法としては、従来公知の方法が採用でき、例えば、水熱合成法、気相輸送法などを用いることができる。

また、多孔質基体の製造方法としては、次の方法が知られており、いずれも用いることができる。すなわち、

- 5 -

- (1) ゼオライト粉末をバインダで固める方法
- (2) ゼオライト粉末をバインダで固めた後、化学処理でバインダをゼオライトに転化させる方法
- (3) ゼオライト前駆体を成形し加熱処理でゼオライトに転化させる方法

である。

上記(1)のバインダ添加法においては、ゼオライトにシリカゾルなどのゾルを添加する方法(特開平2-4445号公報参照)や、ゼオライトにアタパルジヤイト系粘土及びカルボキシルメチルセルロースを添加する方法(特開平10-81511号公報参照)を挙げることができる。

上記(2)のバインダレス法においては、ゼオライトにカオリンを添加混合後、焼成し、次いでアルカリ水熱処理することにより、カオリンをゼオライトに転移させる方法(特開平10-101326号公報参照)や、ゼオライトとメタカオリンを混合し、アルカリ処理することにより、メタカオリンをゼオライトに転換させる方法(特開昭52-103391号公報参照)等がある。

さらに、上記(3)のゼオライト固相合成法においては、カネマイトテンプレート(鋳型剤)を混合して、無定形珪酸塩粉末を得、これを成形後加熱処理することにより、MFI等のゼオライトを得る方法(特許第2725720号公報参照)や、TEOSにテンプレートを混合したものを加水分解した後乾燥して無定形珪酸塩粉末を得、これを成形し加熱処理することにより、ゼオライトを得る方法(Shimizu, S., Kiyozumi Y. & Mizukami F. Chem. Lett., 1996, 403-404を参照)などを挙げることができる。

なお、熱膨張差によりゼオライト膜において生じるクラックは、8~50オンゲストローム程度の分子レベルのものであり、SEMでも検出することができない。そこで、本発明においては、上記クラックの測定方法として、下記の方法を用いた。

第一の方法(ローダミン試験)は、ゼオライト膜上にローダミンBを滴下してクラックを可視化し光学顕微鏡で観察する方法である。

第二の方法は浸透気化法で、図5に示すように、トリイソプロピルベンゼン(TIPB)分子10を真空ポンプ12により吸引し、ゼオライト膜11を通過

- 6 -

させることにより、真空計 13 またはガスクロマトグラフでクラックの有無を確認する方法である。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

(実施例 1)

200 ml テフロンビーカーに、約 30 wt %シリカゾル（スノーテックス S、日産化学（株）製）20.00 g と 10% テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド溶液（和光純薬工業（株）製）20.34 g を加え、室温で 30 分間マグネティックスターラーで攪拌した後、さらに 80 °C に加熱しながら、水分が蒸発しビーカー壁面に蒸発した水滴がつかなくなる程度まで攪拌を継続して無色の乾燥ゲルを得た。得られた乾燥ゲルを X 線回折で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。

この乾燥ゲルをメノウ乳鉢にて粉碎し、目開き 355 μm メッシュを通過した粉末を、直径 18 mm φ の金型で全圧 1 ton で一軸プレスを行い、厚みが 2 ~ 3 mm の成形体を得た。この成形体を、蒸留水 0.3 ml を入れたテフロン内筒付ステンレス製 100 ml 耐圧容器中に、水と接触しないようにろ紙の上に配置し、130 °C のオーブン中で 16 時間自生水蒸気圧下で反応させた。反応後の成形体を X 線回折で調べたところ、MFI 型ゼオライトであった。この成形体を 80 °C で十分乾燥させゼオライト基体とした。

10% テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド溶液（和光純薬工業（株）製）15.26 g とテトラプロピルアンモニウムブロミド（和光純薬工業（株）製）2.00 g を混合し、さらに蒸留水を 49.85 g、約 30 wt %シリカゾル（スノーテックス S、日産化学（株）製）6.00 g を加えて、室温で 30 分間マグネティックスターラーで攪拌した成膜用のゾルを調整した。

このゾルを、テフロン内筒付ステンレス製 100 ml 耐圧容器中に入れ、前記のゼオライト基体に浸漬させ、180 °C のオーブン中で 18 時間反応させた。反応後の断面を走査電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、図 1 の走査電子顕微鏡（SEM）写真に示すように、多孔質のゼオライト基体上に約 17 μm の緻密

- 7 -

層が形成されており、図2に示す通り、X線回折からこの緻密膜がMFI型ゼオライトの膜であることが確認された。

以上のようにして得たゼオライト複合膜中間体を電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表1に示すように、ローダミン試験でクラックが認められず、またトリエチルベンゼンの浸透気化法でも分子の通過がなく、クラックのない緻密なゼオライト複合膜であることが確認できた。

#### (実施例2)

実施例1と同じ工程で得た乾燥ゲル成形体を、蒸留水0.3mlを入れたテフロン内筒付ステンレス製100ml耐圧容器中に、水と接触しないようにろ紙の上に配置し、130℃のオーブン中で4時間自生水蒸気圧下で反応させた。

反応後の成形体をX線回折で調べたところ非晶質であった。この成形体を80℃で十分乾燥させ基体とした。

この基体を、実施例1と同様のゾルに浸漬し、テフロン内筒付ステンレス製100ml耐圧容器中に入れ、180℃のオーブン中で18時間反応させた。反応後の断面をSEMで観察したところ、多孔質基体上に実施例1と同様の緻密層が形成されており、X線回折からMFI型ゼオライトの膜であることが確認された。また、成膜前には非晶質であった基体部分も、成膜処理によりMFI型ゼオライトに転化しており、ゼオライト多孔質基体上にゼオライト膜が成膜されたゼオライト複合膜中間体を得た。

以上のようにして得たゼオライト複合膜中間体を電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表1のよう、ローダミン試験でクラックが認められず、またトリイソプロピルベンゼン(TIPB)の浸透気化法でも分子の通過がなく、クラックのない緻密なゼオライト複合膜であることが確認された。

#### (比較例1)

実施例1と同様に調整したゾルに多孔質アルミナを浸漬し、実施例1と同じ方

- 8 -

法でゼオライト膜を形成した。

この膜を、電気炉中 500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表1のように、ローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

#### (比較例 2)

実施例1と同様に調整したゾルに多孔質窒化珪素を浸漬し、実施例1と同じ方法でゼオライト膜を形成した。

この膜を、電気炉中 500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表1のように、ローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

#### (比較例 3)

実施例1と同様に調整したゾルに多孔質ムライトを浸漬し、実施例1と同じ方法でゼオライト膜を形成した。

この膜を、電気炉中 500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表1のように、ローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

#### (比較例 4)

実施例1と同様に調整したゾルに多孔質シリカガラスを浸漬し、実施例1と同じ方法でゼオライト膜を形成した。

この膜を、電気炉中 500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表1のように、ローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

## (比較例 5)

実施例 1 と同様に調整したゾルに多孔質コーディエライトを浸漬し、実施例 1 と同じ方法でゼオライト膜を形成した。

この膜を、電気炉中 500℃まで昇温し 4 時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表 1 のように、ローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

(表 1)

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
クラック	無	無	有	有	有	有	有
TIPB分子	阻止	阻止	通過	通過	通過	通過	通過

## 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、基体表面にゼオライト膜を成膜するにあたり、ゼオライト膜と同一もしくは類似組成の基体を用い、両者の熱膨張挙動をほぼ同一としたので、ゼオライト膜にクラックが生じないゼオライト複合膜を得ることができる。

このようなゼオライト複合膜は、例えば、物質分離のための分離膜、吸着剤として、石油化学工業における触媒などとして好適に用いることができる。

- 10 -

### 請求の範囲

1. ゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜。
2. ゼオライトが、MFI、AFI、DDR、DOH、MTN、及びBEAからなる群から選ばれるいずれか1種である請求の範囲第1項記載のゼオライト複合膜。
3. 鑄型剤を含有するゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するゼオライトから構成され、かつ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有する多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜中間体。
4. ゼオライトが、MFI、AFI、DDR、DOH、MTN、及びBEAからなる群から選ばれるいずれか1種である請求の範囲第3項記載のゼオライト複合膜中間体。
5. 成膜するゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成のゼオライトで、かつ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有する多孔質基体を用い、該多孔質基体上に該ゼオライト膜を被覆した後仮焼して、該ゼオライト膜と該多孔質基体から同時に鑄型剤を除去することにより、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されたゼオライト複合膜を得ることを特徴とするゼオライト複合膜の製造方法。
6. ゼオライトが、MFI、AFI、DDR、DOH、MTN、及びBEAからなる群から選ばれるいずれか1種である請求の範囲第5項記載のゼオライト複合膜の製造方法。

1/5

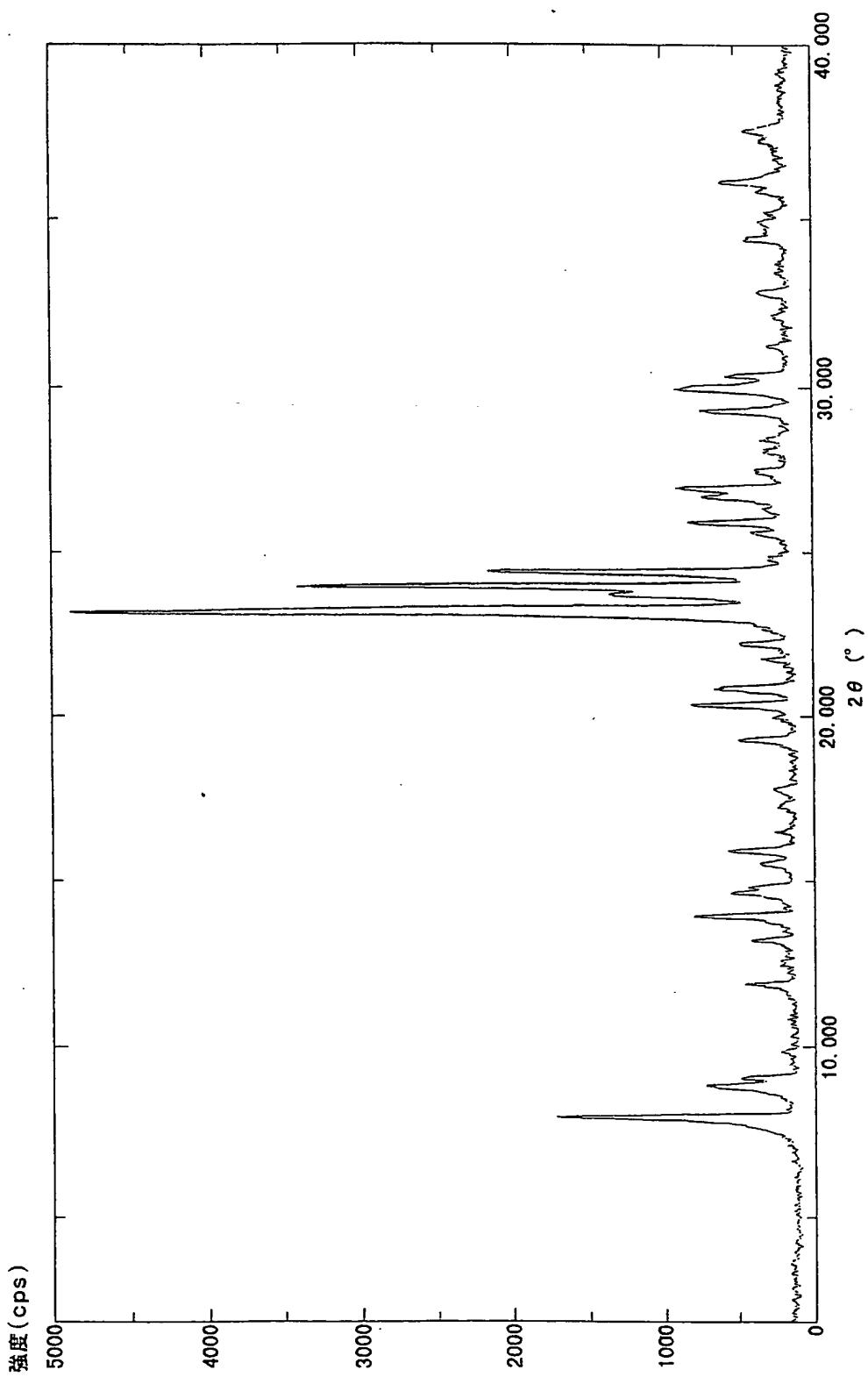
図1



RFST AVAILABLE COPY

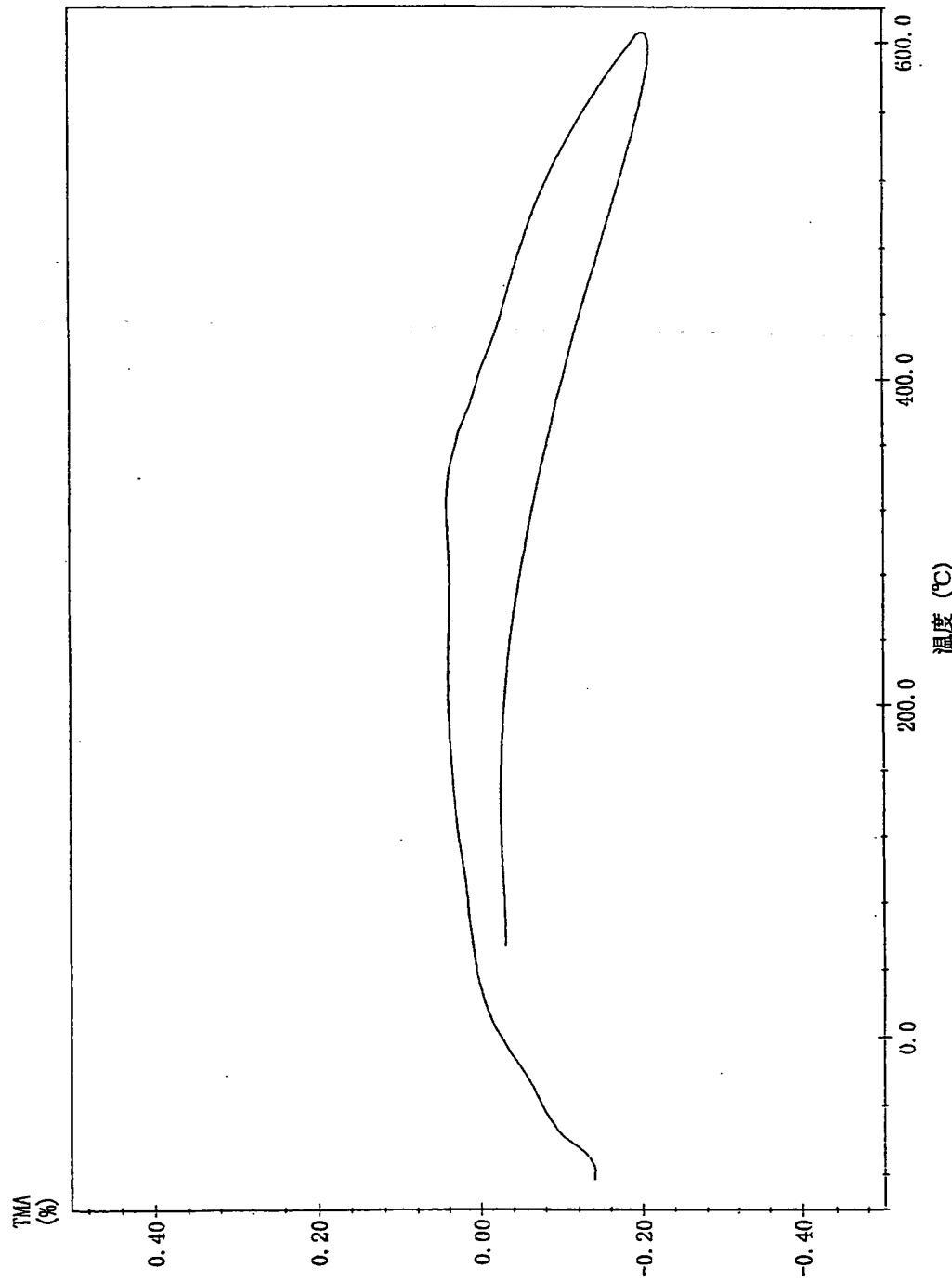
2/5

図2



3/5

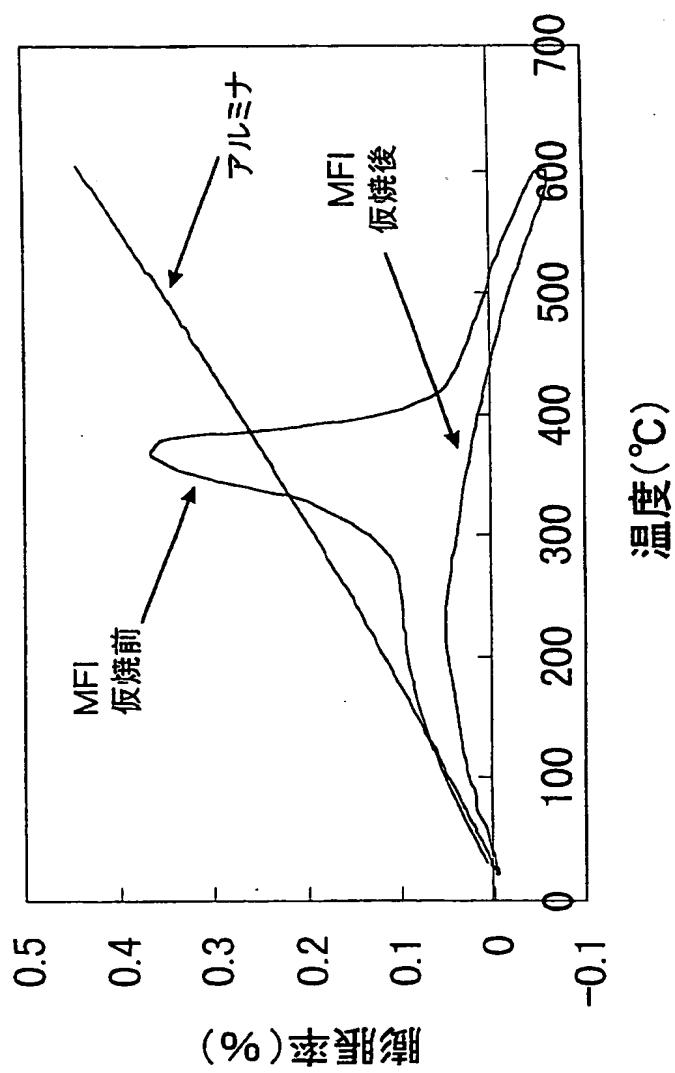
図3



4/5

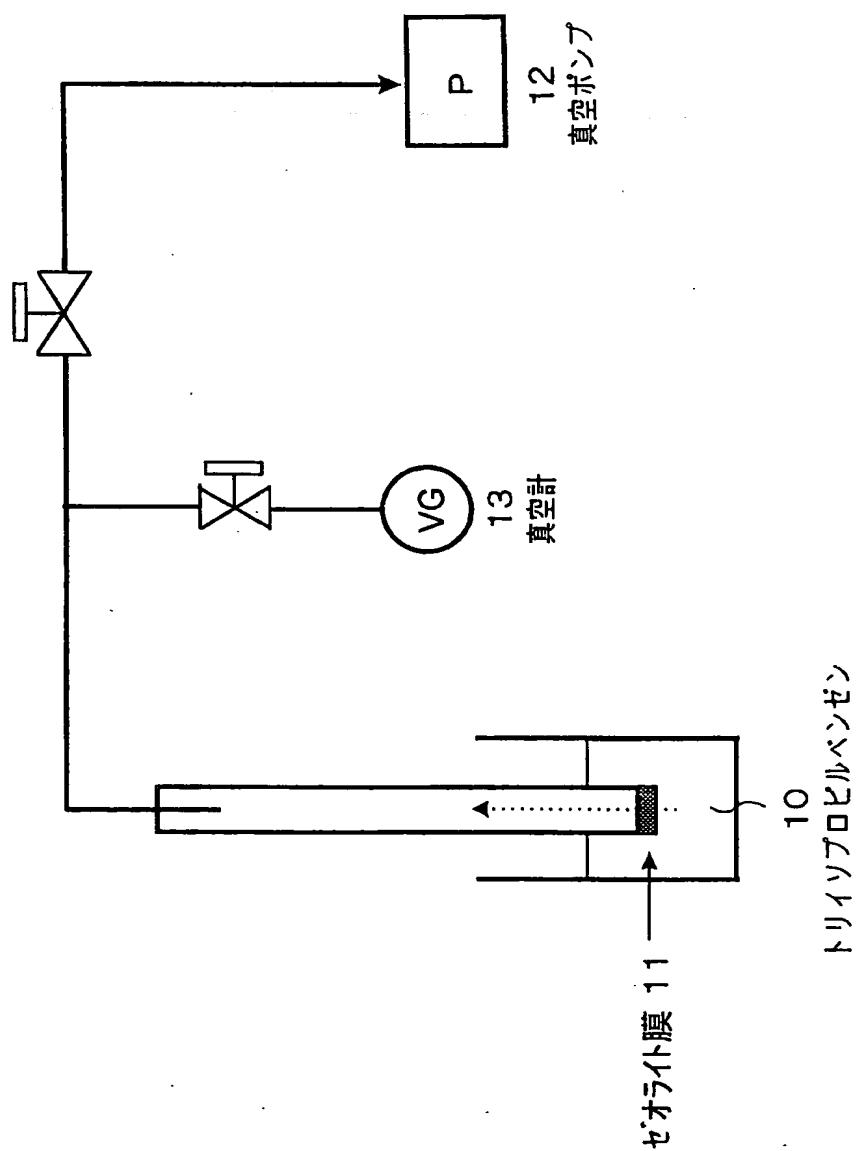
図4

## アルミナとMFIゼオライトの熱膨脹率



5/5

図5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05575

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C01B 39/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> C01B 39/00-39/48Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-173799, A (Institut Francais du Petrole), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims 1,3 & EP, 778076, A1	1, 2
A	JP, 10-36113, A (Fine Ceramics Center), 10 February, 1998 (10.02.98), Full text (Family: none)	3-6
A	JP, 10-57784, A (NORITAKE CO., LIMITED), 03 March, 1998 (03.03.98), Full text (Family: none)	1-6
A		1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
02 November, 1999 (02.11.99)Date of mailing of the international search report  
24 November, 1999 (24.11.99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05575

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. 6 C01B 39/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. 6 C01B 39/00-39/48

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1999

日本国登録実用新案公報 1994-1999

日本国実用新案登録公報 1996-1999

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-173799, A (アンスティユ フランセ デュ ペ トロール) 08. 7月. 1997 (08. 07. 97) 【請求項 1】【請求項3】参照, & EP778076, A1	1, 2
A	JP, 10-36113, A, (財団法人ファインセラミックスセ ンター) 10. 2月. 1998 (10. 02. 98) 全文参照 (フ アミリーなし)	3-6
A	JP, 10-57784, A, (株式会社ノリタケカンパニーリミ テド) 03. 3月. 1998 (03. 03. 98) 全文参照 (フア ミリーなし)	1-6
		1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02. 11. 99	国際調査報告の発送日 24.11.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 閔 美祝 印 4G 9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416